

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-010781

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl.

F02M 25/08

(21)Application number : 04-187656

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 22.06.1992

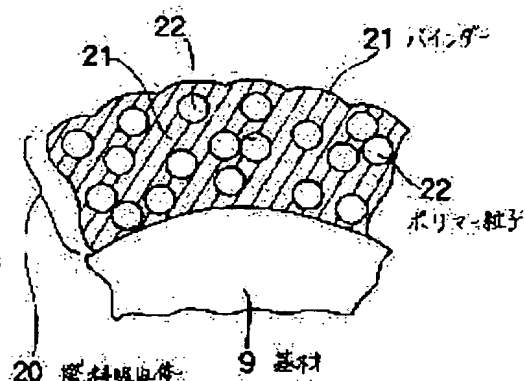
(72)Inventor : ITO HIROSHI
HASEGAWA SHINJI
ICHIKAWA MASAYOSHI
OTA TAKASHI
SATO NORIO
OKADA AKANE

(54) FUEL ABSORBING BODY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel absorbing body excellent in mechanical durability, fuel absorption and a desorption property in use and manufacture thereof.

CONSTITUTION: A fuel absorbing body consists of polymer grains 22 having fuel absorbing performance and a cross-linked binder 21 permeable to fuel to be absorbed, and the polymer grains 22 are dispersed in the matrix of the cross-linked binder 21. The fuel absorbing body 20 is obtained by mixing binder solution having the binder dissolved in the solvent with the polymer grains to prepare and dry mixed liquid having the polymer grains dispersed in the binder solution. The binder 21 covers individually the polymer grains 22 so that both form one continuous body-like fuel absorbing body 20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-10781

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)IntCl⁴

F 0 2 M 25/08

特許記号

3 1 1 D

庁内整理番号

7114-3G

Z 7114-3G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-187656

(22)出願日 平成4年(1992)6月22日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字篠合字長畑1番地

(71)出願人 000009009

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長坂字横道41番地の1

(72)発明者 伊藤 浩史

愛知県西春日井郡春日町大字篠合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

最終頁に続く

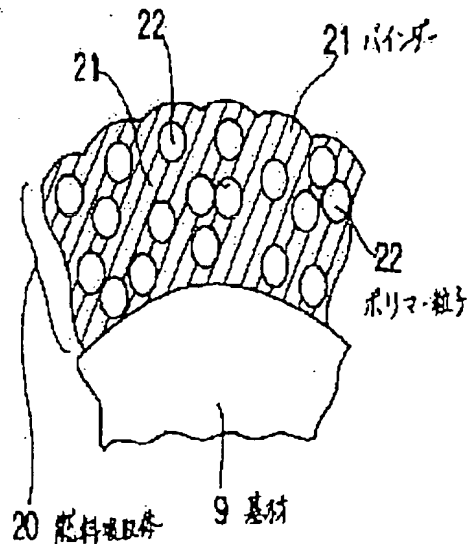
(54)【発明の名称】 燃料吸収体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 使用時の機械的な耐久性に優れ、燃料の吸収、脱着性にも優れた燃料吸収体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 燃料吸収性能を有するポリマー粒子22と、吸収すべき燃料が透過しうる架橋されたバインダー21とよりなり、ポリマー粒子22は架橋されたバインダー21のマトリクス内に分散されている。燃料吸収体20は、バインダーを溶媒に溶解したバインダー溶液と、ポリマー粒子とを混合して、バインダー溶液中にポリマー粒子が分散した分散混合液を作り、該分散混合液を乾燥することにより得られる。バインダー21は、ポリマー粒子22の個々を被覆しており、両者により1つの連続

体状の燃料吸収体20を形成している。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料吸収性能を有するポリマー粒子と、吸収すべき燃料が透過しうる架橋されたバインダーとよりなり、上記架橋されたポリマー粒子は上記バインダーのマトリクス内に分散されていることを特徴とする燃料吸収体。

【請求項 2】 バインダーを溶媒に溶解してなるバインダー溶液と、燃料吸収性能を有するポリマー粒子とを混合して、上記バインダー溶液中にポリマー粒子が分散した分散混合液を作り、該分散混合液を乾燥することにより、架橋されたバインダーのマトリクス中にポリマー粒子が分散してなる燃料吸収体を製造することを特徴とする燃料吸収体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 において、分散混合液を基材に塗布し、その後乾燥することを特徴とする燃料吸収体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、使用時の機械的な耐久性に優れ、燃料の吸収、脱着性にも優れた燃料吸収体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】自動車の燃料タンク内に、給油ガソリンにより燃料を供給する際には、比較的多くの燃料が蒸発する。また、自動車の走行時、停止時いずれにおいても、燃料タンク、気化器ブロー室内の燃料が一部気化する。そこで、これら蒸発燃料を大気中に漏らさないようにするため、これらタンク等に、燃料吸収体を充填したキャニスタ（燃料蒸発防止装置）が連結されている。この燃料吸収体は、蒸発燃料を捕獲するためのものである。また、自動車に限らず燃料貯蔵タンク等からの蒸発燃料、更には漏洩した燃料を捕獲するため、同様に燃料吸収体を充填した燃料蒸発防止装置が用いられている。

【0003】上記燃料吸収体としては、従来活性炭が用いられている。更に、最近のキャニスタにはポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合体などから形成された親油性ゲルからなる吸収体が提案されている（特開平 1-67222 号、特開平 1-227861 号公報）。この親油性ゲルは、紙おむつ等に利用されるハイドロゲルが大量の水を吸収するのと同様に、液状のガソリンや高沸点の油成分を大量に吸収し、また可逆的に放出する能力がある。

【0004】従って、親油性ゲルを装填したキャニスタは、活性炭の蒸気補足能（ワーキングキャパシティ）を低下させる原因となる液状ガソリンや、炭素原子数が 5 以上の大きな分子量を有するガソリン中の成分を、活性炭へ導入される前に親油性ゲルで吸着除去する。そのため、従来の活性炭のみのキャニスタに比し、そのワーキングキャパシティ及び繰り返し安定性において格段に進歩した。

【0005】そこで、図 3 に示すごとく、微粒子状のポリマー粒子 22 を糸状或いはシート状などの基材 9 に塗布することにより燃料吸収体 25 を得ることが考えられる。上記ポリマー粒子 22 の表面は分散剤により被覆されている。この分散剤が各ポリマー粒子 22 を接合し、燃料吸収体 25 を構成している。

【0006】上記ポリマー粒子 22 は、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体等の有機高分子化合物を母体とするものであるため、蒸発燃料に対して高い捕捉能力を有している。この高い捕捉能力は、この有機高分子化合物がガソリン等の燃料を吸収して、膨潤しようとする力に基づくものである。これは、上記有機高分子化合物と蒸発燃料との親和力が大きいためである。

【0007】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記燃料吸収体 25 は、基材 9 に完全には固定されていない。そのため、燃料吸収体 25 は、燃料を吸収することにより膨潤し、基材 9 から脱落し易い。また、キャニスタ内においては、脱落した燃料吸収体 25 は、目詰まりを生じ、燃料の吸収能力、脱着能力を低下させる。

【0008】そこで、図 4 に示すごとく、基材 9 に塗布された上記燃料吸収体 25 の表面にコーティング膜 3 を被覆することが考えられる。コーティング膜 3 には、ウレタン系、シリコン系等の反応物質が用いられている。しかし、燃料吸収体 25 が、その吸収飽和能力を越えて燃料を吸収した状態においては、自動車の振動により、燃料吸収体 25 が脱落する恐れがある。即ち、自動車の振動により、燃料吸収体 25 が激しく振動されると、上記基材 9 と基材 9、或いは基材 9 と容器の壁等の間に摩擦が生じる。

【0009】そして、この摩擦により、上記基材 9 の表面上に被覆されているコーティング膜 3 が破壊され、燃料吸収体 25 が基材 9 より脱落することがある。その結果燃料の吸収、脱着性が低下する。本発明はかかる問題点に鑑み、使用時の機械的な耐久性に優れ、燃料の吸収、脱着性にも優れた燃料吸収体、及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題の解決手段】本発明は、燃料吸収性能を有するポリマー粒子と、吸収すべき燃料が透過しうる架橋されたバインダーとよりなり、上記ポリマー粒子は上記架橋されたバインダーのマトリクス内に分散されていることを特徴とする燃料吸収体にある。本発明において最も注目すべきことは、燃料透過性を有するバインダーをマトリクスとして用い、燃料吸収性を有するポリマー粒子を分散させたことである。

【0011】本発明において、上記バインダーは、蒸発燃料（漏洩した燃料液も含む）を透過する機能を有する。ここに、透過機能とは、ガソリン等の燃料の気体又は液体を燃料吸収体の外部からポリマー粒子へ（吸収

時)、或いはポリマー粒子から燃料吸収体の外部へ通過させる(脱着時)ことをいう。

【0012】また、バインダーは、燃料吸収体においてマトリクスとしての機能を有し、ポリマー粒子を均一に分散させている。上記ポリマー粒子とは、燃料を吸収する機能を有し、架橋の有機高分子化合物、及び少なくともゲルを生ずる程度に架橋された有機高分子化合物をいう。ここに、吸収機能とは、燃料に溶解又は燃料によって膨潤する性質をいう。

【0013】本発明の燃料吸収体の製造方法としては、バインダーを溶媒に溶解してなるバインダー溶液と、燃料吸収性を有するポリマー粒子とを混合して、上記バインダー溶液中にポリマー粒子が分散した分散混合液を作り、該分散混合液を乾燥することにより、架橋されたバインダーのマトリクス中にポリマー粒子が分散してなることを特徴とする燃料吸収体の製造方法がある。

【0014】本発明において、上記分散混合液は、上記ポリマー粒子を含有してなるポリマー粒子ゲルと上記バインダー溶液とを混合することにより得られる。上記バインダーは、1種或いは2種以上の高分子物質よりなる。バインダーは、架橋サイトを分子内に、少なくとも1、0個以上有し、ガソリン等の燃料または水に可溶であるものを用いることが好ましい。

【0015】また、上記バインダーは、架橋サイトを有するものと架橋サイトを有さないものがある。架橋サイトを有するバインダーについては、硬化剤等により、高分子物質の分子間で3次元状に架橋構造を形成することが可能であることが好ましい。バインダーは、この架橋反応によって、上記燃料または水に不溶となりうる物質である。

【0016】上記架橋サイトを有するバインダーとしては、以下のものがある。

- ・スチレン-アクリロニトリル系ポリマー
- ・スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸ポリマー
- ・スチレン-アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン系ポリマー
- ・スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン系ポリマー
- ・ビスマレイミド系ポリマー
- ・オレフィンビニルアルコール系ポリマー

【0017】・アミノ系ポリマー

- ・エポキシ系ポリマー
- ・スチレン-ブタジエン-メタクリル酸系ポリマー
- ・1、2-ポリブタジエン系ポリマー
- ・不飽和ポリエステル系ポリマー

・酸変性ポリエチレン

【0018】・天然ゴム

- ・環化天然ゴム
- ・イソpreneゴム
- ・ブタジエンゴム
- ・スチレン-ブタジエン系ポリマー

・アクリロニトリル-ブタジエンゴム

【0019】・カルボキシル化ニトリルゴム

・ハロゲン化ブチルゴム

・エチレン-プロピレンゴム

・酸変性エチレン-プロピレンゴム

・エチレン-プロピレン-ジエンゴム

・エチレン-酢酸ビニルゴム

【0020】・アクリルゴム

・アクリル-ビニルシロキサンゴム

・アクリル-ビニルシリルゴム

・アクリル-エチリデンノルボルネンゴム

・エチレン-アクリルゴム

・クロロスルホン化ポリエチレン

【0021】・塩素化ポリエチレン

・エビクロルヒドリンゴム

・エビクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム

・ビニル-メチル-シリコンゴム

・ノルボルネン系ポリマー

【0022】一方、架橋サイトを有さないバインダー

は、もとより上記燃料に不溶である。上記架橋サイトを有さないバインダーとしては、以下のものがある。

・セルロース系ポリマー

・フッ素ゴム

・2-クロロブタジエン系ポリマー

・アクリル酸系ポリマー

・メタクリル酸系ポリマー

・アクリルアミド系ポリマー

【0023】・メタクリルアミド系ポリマー

・ビニルアルコール系ポリマー

・ビニルアセタール系ポリマー

・塩化ビニル系ポリマー

・塩化ビニリデン系ポリマー

・アクリロニトリル系ポリマー

【0024】・メタクリロニトリル系ポリマー

・エチレン-テレフタレート系ポリマー

・アミド6系ポリマー

・アミド6、6系ポリマー

・ホスフェン系ポリマー

【0025】これらのバインダーを溶解させる際に用いる溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチル-エチルケトン等のケトン、DMF、THF、フェノール、m-クレゾール、温水等がある。バインダーと溶媒との割合は、バインダーを0.1~70% (重量比、以下同じ)、溶媒を30~99.9%とすることが好ましい。

【0026】上記ポリマー粒子としては、下記の(1)に示されるプラスチックの1種又は2種以上、或いは

(2) に示されるゴム・エラストマーの1種又は2種以上、或いはこれら(1)及び(2)の各グループより選ばれた2種以上を用いる。ポリマー粒子は、これらの1種または2種以上の組み合わせからなる。

【0027】(1) プラスチックス

- ・スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸系ポリマー
- ・スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン系ポリマー
- ・スチレン-アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン系ポリマー

- ・アクリル酸エステル系ポリマー
- ・ビスマレイミド-トリアジン系ポリマー
- ・オレフィンビニルアルコール系ポリマー

【0028】・アミノ樹脂

- ・エポキシ樹脂
- ・クマロン樹脂
- ・アリル樹脂
- ・エチレン- α -オレフィン系ポリマー
- ・エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル系ポリマー
- ・エチレン-酢酸ビニル系ポリマー

【0029】・アイオノマー樹脂

- ・ケトン樹脂
- ・スチレン-メタクリル酸系ポリマー
- ・スチレン-ブタジエン-メタクリル酸系ポリマー
- ・ニトリル樹脂
- ・石油樹脂

【0030】・ポリアリレート

- ・1, 2-ポリブタジエン
- ・ポリブチレン
- ・ポリカーボネート
- ・ポリエチレン
- ・水架橋ポリエチレン

【0031】・メタクリル樹脂

- ・ポリメチルペンテン
- ・ポリプロピレン
- ・ポリフェニレンスルホン
- ・ポリスチレン
- ・ポリスルホン

【0032】・スチレン-アクリロニトリル系ポリマー

- ・スチレン-ブタジエン系ポリマー
- ・ポリウレタン
- ・酢酸ビニル系ポリマー
- ・ポリビニルアセタール
- ・シリコーン

・不飽和ポリエステル樹脂

【0033】・キシレン樹脂

- ・酸変性ポリプロピレン
- ・酸変性ポリエチレン、および、
- ・以上のプラスチックの部分架橋体。

【0034】(2) ゴム・エラストマー

・天然ゴム

・環化天然ゴム

・イソブレンゴム

・ブタジエンゴム

・スチレン-ブタジエンゴム

・クロロブレンゴム

・アクリロニトリル-ブタジエンゴム

・カルボキシル化ニトリルゴム

【0035】・ブチルゴム

・ハロゲン化ブチルゴム

・エチレン-プロピレンゴム

・酸変性エチレン-プロピレンゴム

・エチレン-プロピレン-ジエンゴム

・エチレン-酢酸ビニルゴム

【0036】・アクリルゴム

・アクリル-ビニルシリルゴム

・アクリル-ビニルシロキサンゴム

・アクリル-エチリデンノルボルネンゴム

・エチレン-アクリルゴム

・クロロスルホン化ポリエチレン

・塩素化ポリエチレン

・エピクロルヒドリンゴム

・エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム

【0037】・ウレタンゴム

・メチルシリコーンゴム

・ビニル-メチル-シリコーンゴム

・フェニル-メチル-シリコーンゴム

・ノルボルネンポリマー、および、

・以上のゴム・エラストマーの部分架橋体。

【0038】また、上記ポリマー粒子において、特に、燃料吸収性、乾燥サイクルの繰り返し性、及びエンジンルーム等の高温雰囲気下での耐熱性を有するものが好ましい。この性質を有するポリマー粒子としては、下記に示される部分架橋体があり、これらの1種または2種以上の組み合わせがある。

【0039】・オレフィンビニルアルコール系ポリマー

- ・エチレン- α -オレフィン系ポリマー
- ・エチレン-酢酸ビニル系ポリマー
- ・ポリエチレン
- ・水架橋ポリエチレン
- ・酢酸ビニル系ポリマー
- ・ポリビニルアセタール
- ・シリコーン
- ・不飽和ポリエステル樹脂

【0040】・酸変性ポリプロピレン

- ・酸変性ポリプロピレン
- ・酸変性ポリエチレン
- ・エチレン-プロピレンゴム
- ・酸変性エチレン-プロピレンゴム
- ・エチレン-プロピレン-ジエンゴム
- ・エチレン-酢酸ビニルゴム

【0041】・アクリルゴム

- ・アクリル-ビニルシロキサンゴム
- ・アクリル-エチリデンノルボルネンゴム
- ・エチレン-アクリルゴム
- ・クロロスルホン化ポリエチレン
- ・塩素化ポリエチレン

【0042】・エビクロルヒドリンゴム

- ・エビクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム
- ・メチルシリコンゴム
- ・ビニル-メチル-シリコンゴム
- ・フェニル-メチル-シリコンゴム
- ・ノルボルネンポリマー

【0043】上記ポリマー粒子には、ポリマー粒子の製造工程において用いられた溶媒が含まれていてもよい。この場合、溶媒は、上記バインダー溶液中の溶媒と同種類であることが好ましい。また、バインダー溶液に添加するポリマー粒子は、乾燥した粉末状であってもよい。また、上記バインダー溶液中に、硬化剤、酸化防止剤、分散安定剤、増量剤などの添加剤を混合することが好ましい。これらの添加剤は、バインダーを有機溶剤に溶解させた上記バインダー溶液中に必要に応じて添加する。上記硬化剤としては、バインダー中の架橋サイトの種類に応じて、選択する。

【0044】即ち、上記架橋サイトが、飽和型のポリマー、またはビニル基の場合には、例えば次の硬化剤を用いる。

- (1-1)、過硫酸アンモニウム、
- (1-2)、過硫酸カリウム、
- (1-3)、過硫酸ナトリウム、
- (1-4)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

等のアゾ化合物、

【0045】(1-5)、有機過酸化物、即ち、

(1-5-1)、ベンゾイルパーオキシド、*o*-メチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、Bis-3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、

【0046】(1-5-2)、2,2,4-トリメチルペンチル-2-ハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、

(1-5-3)、ジクミルパーオキシド、2-5-ジメチル-2,5-ジ- γ -ブチルパーオキシ- γ -ヘキサノ、1,3-ビス-(γ -ブチルパーオキシ-イソプロピル)-ベンゼン、 γ -ブチルクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、

【0047】(1-5-4)、1,1-ジ- γ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ、1,1-ジ- γ -ブチルパーオキシシクロヘキサノ等のパーオキシケタール類、

【0048】(1-5-5)、 γ -ブチルパーオキシネオデカノエート、 γ -ブチルパーオキシビバレート、 γ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 γ -ブチルパーオキシ-イソブチレート、ジ- γ -ブチルパーオキシ-ヘキサハイドロテレフタレート、ジ- γ -ブチルパーオキシアゼレート等のアルキルパーエステル類、

【0049】(1-5-6)、ビス-(4- γ -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカルボネート等のパーカーボネート類、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、

【0050】上記架橋サイトが前記飽和型ポリマー、または、ビニル基含有ポリマー以外の場合には、例えば次の硬化剤を用いる。

(2-1)、カルボキシル基に対しては、アミン化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属アルコキシ化合物、フェノール樹脂、アミン樹脂等がある。

(2-2)、エポキシ基またはテトラヒドロ基に対しては、イソシアネート化合物、アミン化合物、カルボン酸化合物、酸無水物、イオウ化合物、ポリオール、フェノール樹脂等がある。

【0051】(2-3)、水酸基に対しては、エポキシ化合物、ポリオール、アミン化合物、イソシアネート化合物、酸無水物、アルデヒド化合物、アミノ樹脂等がある。

(2-4)、リン酸基に対しては、ポリオール等がある。

(2-5)、アミノ基に対しては、カルボン酸化合物、エポキシ化合物等がある。

【0052】(2-6)、ニトリル基に対しては、イソシアネート化合物、フェノールホルムアルデヒド樹脂等がある。

(2-7)、ビスマレイミド基に対しては、トリアジン化合物等がある。

(2-8)、アミノ基に対しては、ホルムアルデヒド、イソシアネート化合物等がある。

(2-9)、ハロゲン基に対しては、チオール化合物、フェノール樹脂、アミン化合物等がある。

(2-10)、クロロスルホン基に対しては、アミン化合物、エポキシ化合物、ポリオール等がある。

(2-11)、エビクロルヒドリン基に対しては、チオール化合物、フェノール樹脂、アミン化合物等がある。

【0053】また、本発明の燃料吸収体の製造方法においては、バインダーは、分散混合液を基材に塗布し、その上に硬化剤を塗り、乾燥後、上記分散混合液と硬化剤とを反応させてもよい。これにより、更に強固なバインダー物質となり、燃料吸収体の耐久性が向上する。

【0054】また、基材に分散混合液を塗布した後に硬

化剤等の添加剤を塗布しているため、バインダー処理中に反応が進むことなく、基材への塗布作業の効率が向上する。尚、硬化剤は、バインダーが上記溶媒に溶解した状態で基材に塗布してもよい。

【0055】一方、バインダーは、架橋サイトを有しない高分子物質を用いてもよい。この場合、このバインダーを含む分散混合液は、基材に塗布された後、そのまま乾燥されることが好ましい。或いは、加熱や紫外線等により自己架橋させてもよい。上記燃料吸収体を塗布、担持させるための基材としては、繊維、布、不織布、紙、木材、板、金属、プラスチック、フィルム等がある。

【0056】尚、塗布方法としては、ディップ、スプレー、ロールコート、カーテンフローコート、刷毛塗り、ローラー塗り、静電塗装等がある。また、上記分散混合液を基材に塗布せずに、造粒し、粒子状の燃料吸収体とすることもできる。

【0057】上記のごとく、基材に塗布され、または造粒された燃料吸収体は、コーティング膜により、更にコーティングすることが好ましい。コーティング膜としては、ウレタン系、シリコン系等の反応性物質を用いることが好ましい。上記反応性物質とは、架橋又は鎖延長等の反応性を有する物質をいう。具体的には、ウレタン系、エポキシ系、シリコン系、アミノ系等の熱硬化型の樹脂を用いることが好ましい。コーティング膜により表面が被覆された燃料吸収体は、使用時の機械的衝撃に対する耐久性が一層向上する。

【0058】なお、燃料吸収体の強度と共にその孔隙性の確保をも重要視する場合は、コーティング膜によって燃料吸収体内部の一次粒子性孔隙が開塞されてしまわないよう、例えば網目状にコーティング膜を塗布することも有効である。また、上記コーティング膜のコーティング方法としては、上記反応性物質の溶液（1～50%）を燃料吸収体の表面にスプレーにより塗布する方法、該溶液中に燃料吸収体を浸漬する方法等がある。この溶液の溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、ケトン類、水などを用いる。

【0059】また、コーティング膜は、柔軟性を有し、過度の変形に対しても追従できるものが良い。コーティング膜の膜厚は、0.1～500 μm とすることが好ましい。0.1 μm 未満では強度向上が少なく、500 μm を越えると燃料吸収体の燃料捕捉能力が大きく低下するおそれがある。

【0060】

【作用及び効果】本発明の燃料吸収体は、燃料吸収性能を有するポリマー粒子が、燃料が透過しうるバインダーのマトリクス内に分散されている。即ち、バインダーが、ポリマー粒子の面々を各々被覆し、ポリマー粒子を内包して一つの連続体となっている。そのため、燃料吸収時に膨潤したポリマー粒子が従来のごとく脱落することはない。それ故、自動車用キャニスタにおいて、脱落

したポリマー粒子が燃料通過系のバルブ等に付着するということはなく、目詰まりすることもない。また、自動車の振動によるポリマー粒子の脱落、破壊も生じない。よって、燃料吸収体全体の強度が向上し、使用時の機械的耐久性に優れている。

【0061】また、架橋されたバインダーを用いることにより、燃料吸収体が燃料を吸収しゲルが膨潤した場合にも、バインダーが容易に追従し、バインダーが破壊するおそれもない。また、バインダーは、燃料を透過させる性質を有し、また燃料や水に不溶の性質を有する。そのため、ポリマー粒子自身が有する優れた燃料吸収性能を維持させることができる。

【0062】本発明にかかる燃料吸収体は、蒸発燃料の捕捉（吸収）によって膨潤するが、燃料に対しては不溶である。それ故、一旦捕捉した燃料をバージ（離脱）することにより、再生でき、その使用を繰り返すことができる。なお、本発明の燃料吸収体は、自動車用キャニスタに限らず、ボイラー用燃料タンクなど種々の燃料蒸発防止装置に用いることができる。

【0063】なお、蒸発燃料を吸収することにより膨潤した燃料吸収体は、燃料蒸発防止装置内をバージする工程で捕捉していた燃料を放出し、蒸発燃料吸収能力が復活し、再訪して使用することができる。このように、本発明によれば、使用時の機械的な耐久性に優れ、燃料の吸収、脱着性にも優れた燃料吸収体、及びその製造方法を提供することができる。

【0064】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかる燃料吸収体につき、図1を用いて説明する。本例の燃料吸収体20は、燃料吸収性能を有するポリマー粒子22と、吸収すべき燃料が透過しうる架橋されたバインダー21とよりなる。上記ポリマー粒子22は上記架橋されたバインダー21のマトリクス内に均一に分散されている。上記燃料吸収体20は、基材9に塗布、担持されている。上記燃料吸収体20において、バインダー21は架橋している。

【0065】上記燃料吸収体20は、バインダーを溶媒に溶解したバインダー溶液と、ポリマー粒子とを混合して、上記バインダー溶液中にポリマー粒子が分散した分散混合液を作り、該分散混合液を基材9に塗布し、その後乾燥することにより得られたものである。上記バインダー21としては無水マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（EP系）を、上記ポリマー粒子22としては、エチレンプロピレンエチリデンノルボルネンポリマー（EPDM系）を、上記基材9としては、ポリエステル繊維を用いた。尚、バインダーを溶解させる溶媒としては、トルエンを用いた。

【0066】次に作用、効果につき説明する。本例の燃料吸収体20は、バインダー21がポリマー粒子22の

個々を接続し、一つの連続体となっている。そのため、燃料吸収時に膨潤したポリマー粒子22が従来のごとく脱落することはない。それ故、自動車において、脱落したポリマー粒子が燃料通過系のバルブ等に付着するということはなく、目詰まりすることもない。自動車の振動による燃料吸収体20の脱落、破壊もない。よって、燃料吸収体20の全体の強度が向上し、使用時の機械的耐久性に優れている。

【0067】また、バインダー21は架橋されているので、燃料吸収体20が燃料を吸収しゲルが膨潤した場合にも、バインダー21が容易に脱落し、バインダー21が破壊することがない。また、バインダー21は、燃料を透過させる性質を有する。そのため、ポリマー粒子22自身が有する優れた燃料吸収性能を維持させることができる。

【0068】また、本例の燃料吸収体20及び基材9は、共に耐熱性を有し、また燃料や水に不溶の性質を有する。更に、バインダー21は、ポリマー粒子22を分散させた状態で架橋反応によって化学的に架橋されている。そのため、得られた燃料吸収体20は、立体構造を有する。それ故、全体が一つの強固な連続体となり、燃料吸収体20の強度が更に向上する。

【0069】実施例2

次に、本発明にかかる燃料吸収体の製造方法につき説明する。まず、燃料吸収機能を有するポリマー粒子の製造方法につき説明する。即ち、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンポリマー（日本合成ゴム（株）製・EP33）（EPDM系）40gをトルエン（ナカライテスク（株）製・試薬特級）360gに溶解し、1.0%（重量比、以下同じ）溶液とする。

【0070】この溶液に、架橋剤としてのベンゾイルパーオキシド（化学アクト（株）製・カドックスB-C-H50）16gと、架橋助剤としてのジビニルベンゼン（ナカライテスク（株）製）16gとを添加し、溶解した。このようにして調製したポリマー溶液に窒素ガスをバブリングし、溶液中の溶存酸素を除去する脱酸素処理を行う。

【0071】次に、分散攪拌機（ヤマト科学（株）製・ウルトラディスペンサーLK42）と簡易型のプロペラ攪拌機とを取り付けた耐圧容器内において、ポリビニルアルコール（ナカライテスク（株）製・重合度500・ケン化度86、5～99モル%）12gを水788gに溶解し、1.5%ポリビニルアルコール水溶液を調製する。該ポリビニルアルコール水溶液を仕込み、窒素ガスを通じて、水溶液中の溶存酸素を除去する脱酸素処理を行う。

【0072】次いで、耐圧容器内のポリビニルアルコール溶液中に前記の脱酸素処理をしたポリマー溶液を注入しながら、上記分散攪拌機で高速攪拌し、懸濁液を調製する。次に、分散攪拌機を取り外し、簡易型のプロペラ

攪拌機を用いて回転数250rpmにて上記懸濁液を攪拌する。上記耐圧容器を湯浴中に静かに移して、耐圧容器中の懸濁液の温度を92℃まで昇温させる。92℃に到達した後、約6時間攪拌し続け、上記ポリマーの重合反応を行う。その後、重合停止剤（住友化学工業（株）製・GA-80）1gを溶解させた20%トルエン溶液を上記反応液に添加し、反応を停止させる。

【0073】反応終了後、反応液を分液漏斗に移し、水中にて冷却する。その後、反応液を約3時間以上放置する。これにより、上層に生クリーム状のポリマー粒子ゲルが、下層に水溶液が分離する。そこで、下層の水溶液を抜き取り、上層のポリマー粒子ゲルを得る。該ポリマー粒子ゲルは、直径10～100μmの微粒子状のポリマー粒子を含有する。また、ポリマー粒子ゲルは乾燥固形分を11重量%含有している。

【0074】次に、バインダーと上記ポリマー粒子を用いて、燃料吸収体を製造する方法につき説明する。まず、バインダーとしての無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム（日本合成ゴム（株）製・T7.7.4.1F）（EP系）1gを、溶媒としてのトルエン99gに溶解し、バインダー溶液（乾燥固形分0.5重量%）10.0gを得る。上記の方法により得られたポリマー粒子ゲル10.0gを、前記分散攪拌機で高速攪拌しながら、このバインダー溶液に少量ずつ加え、分散混合液を得る。

【0075】次に、基材としてのポリエステル繊維（東レ（株）製・スパン20/3）を準備する。該ポリエステル繊維を上記分散混合液にディップすることにより、該分散混合液をポリエステル繊維に塗布し、繊維状吸収材を得る。その後、該繊維状吸収材を乾燥する。

【0076】次に、アミン系の硬化剤（オガセ化成（株）製・NH-10）1gをトルエン99gに混合し、硬化剤溶液とする。上記トルエンは、前記バインダーを溶解するために用いた溶媒と同様の溶媒である。上記繊維状吸収材をこの硬化剤溶液に浸漬し、次いで乾燥する。次に、150℃の熱風循環加熱炉により、上記繊維状吸収材を1時間加熱する。これにより、バインダーが架橋し、本例の燃料吸収体を得られる。本例の製造方法により得られた燃料吸収体は、実施例1と同様である。

【0077】本例の製造方法において用いられたバインダーは、架橋サイトを分子内に少なくとも1.0個以上有し、ガソリン等の有機溶剤または水に可溶である。そして、硬化剤存在下による架橋反応後では、バインダーの高分子物質の分子間で、3次元状に架橋構造が形成され、上記有機溶剤または水に不溶となる。

【0078】バインダー21とポリマー粒子22とは、架橋反応によって互いに化学的に結合されている。そのため、得られた燃料吸収体20は、立体構造を有する。それ故、全体が一つの強固な連続体となり、燃料吸収体

20の強度が更に向上する。また、バインダー21は、架橋反応後は、燃料等の有機溶剤や水等に不溶なため、使用時に燃料による溶解のおそれはない。したがって、本発明の燃料吸収体は長期間の使用に耐えることができる。その他、実施例1と同様の効果を得ることができる。

【0079】実施例3～6、比較例C1～C4

表1に示すごとく、ポリマー粒子及びバインダーの種類と、ポリマー粒子ゲル及びバインダー溶液中の乾燥固形分の重量比を変え、実施例2と同様にして、種々の燃料吸収体を作製し、これを基材に塗布して繊維状吸収材を製造した。実施例3及び4にかかるポリマー粒子及びバインダーの種類は、実施例1及び2と同様である。

【0080】一方、実施例5及び6においては、アクリル酸エステル-エチリデンノルボルネン（日本合成ゴム（株）製・AR201）20gとエチレン-酢酸ビニル（バイエル（株）製・LEVAPRENE450）20gとを混合してなるポリマー粒子（AENB/EVA系）と、バインダーとしてのエチレン-アクリルゴム（昭和電工デュボン（株）製・VAMAC G）（EA系）とを用いた。

【0081】尚、比較のため、各々の前記ポリマー粒子ゲルに上記基材をディップし、その後、ポリマー粒子ゲルを乾燥することにより、ポリマー粒子を表面に被覆させた繊維状吸収材を製造した。これらを比較例C1及びC2とする。また、上記比較例C1及びC2のポリマー粒子の表面を、コーティング膜により被覆した繊維状吸収材を得た。これらを比較例C3及びC4とする。

【0082】上記コーティング膜の塗布方法としては、まず、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴム（日本合成ゴム（株）製・T7741P）1gをトルエン99gに溶解し、コーティング溶液とする。次に、比較例C1及びC2の繊維状吸収材を上記コーティング溶液に浸漬し、その後、コーティング溶液を乾燥する。次に、繊維状吸収材を、150℃の熱風循環加熱炉により1時間加熱する。これにより、コーティング溶液中の上記ゴムが架橋され、コーティング膜により被覆された繊維状吸収材を得る。

【0083】次いで、これら燃料吸収体について、燃料吸収性能を評価するためにトルエン吸収度と吸収ゲル保持率を測定した。トルエン吸収度の測定方法につき説明する。まず、上記燃料吸収体0.2gを採取し、100メッシュのステンレス鋼製の金網容器（重量V）に入れ、秤量する。このときの重量をWとする。その後、こ

れらをトルエン中に入れる。70時間浸漬した後、上記金網容器を取り出し、周囲のトルエンを紙皿に拭き取り、秤量する。このときの重量をYとする。そして、トルエン吸収度（重量%） $= 100 \times (Y - W) / (W - V)$ の式により、トルエン吸収度を算出した。

【0084】一方、吸収ゲル保持率は次のようにして測定した。まず、繊維状吸収材約10gを採取し、正確に秤量する。このときの重量をPとする。次に、トルエンを飽和状態まで吸収させる。これを300ccの三角フラスコに移し、トルエンを100cc加え過飽和状態にする。三角フラスコに栓をし、振盪機（東京理化（株）製・SS-81P）を用いて、振動幅30mm、振盪数60回/分で24時間振盪する。その後、繊維状吸収材を振盪機から取り出し、乾燥させる。このときの重量をQとする。そして、吸収ゲル保持率（重量%） $= 100 \times (Q / P)$ の式により、吸収ゲル保持率を算出した。その測定結果を表1及び表2に示す。

【0085】表1及び表2において、ポリマー粒子の間のEPDM系とは、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンポリマーを、AENB/EVA系とはアクリル酸エステル-エチリデンノルボルネンとエチレン-酢酸ビニルとを混合してなるものを用いた例である。バインダーの間のEP系とは無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンゴムを、EA系とはエチレン-アクリルゴムを用いた例である。C欄におけるA中の乾燥固形分とは、ポリマー粒子ゲル100g中の乾燥固形分の重量（g）である。また、D欄におけるB中の乾燥固形分とは、バインダー溶液中の乾燥固形分の重量（g）である。

【0086】表1及び表2より知られるごとく、本発明にかかる実施例3～6及びその比較例C1～C4は、トルエン吸収度についてはいずれも400～600重量%前後と高い吸収ゲル保持率を示した。しかし、吸収ゲル保持率については、本発明にかかる実施例3～6が90～100重量%であるのに対し、ポリマー粒子のみが塗布された繊維状吸収材（比較例C1、C2）は5～10重量%と極めて低い。また、比較例C1、C2において更に、上記ポリマー粒子の表面がコーティング膜で被覆された繊維状吸収材（比較例C3、C4）においてさえも、40～70重量%であった。このことより、本発明にかかる実施例3～6の吸収ゲル保持率が、比較例1～4と比べて著しく高いことが分かる。

【0087】

【表1】

表1

ポリマー粒子		EPDM系			AENB/EVA系		
バインダー		EP系			EA系		
		実施例 3	実施例 4	比較例 C1	実施例 5	実施例 6	比較例 C2
A	ポリマー粒子 ゲル (g)	100	100	100	100	100	100
B	バインダー 溶液 (g)	100	100	無	100	200	無
C	A中の 乾燥固形分 (g)	11	11	11	20	20	20
D	B中の 乾燥固形分 (g)	0.5	1	—	10	20	—
トルエン吸収度(%)		550	520	500	420	340	630
吸収ゲル保持率 (%)		55~ 100	55~ 100	5~ 10	90~ 100	95~ 100	5~ 10

【0088】

【表2】

表2

ポリマー粒子		EPDM系			AENB/EVA系		
バインダー		EP系			EA系		
		実施例 3	比較例 C3	比較例 C1	実施例 5	比較例 C4	比較例 C2
ポリマー粒子 固定方法		バイン ダー	コーテ ィング	無	バイン ダー	コーテ ィング	無
トルエン 吸収度(%)		550	390	500	420	490	630
吸収ゲル 保持率(%)		35~ 100	50~ 70	5~ 10	90~ 100	40~ 60	5~ 10

【0089】実施例7.

本発明の燃料吸収体を自動車用キャニスタに使用した例につき、図2により説明する。本キャニスタ1は、同図に示すごとく、燃料吸収体を収容する容器である本体10と、該本体10内の吸収室2に充填した燃料吸収体20とからなる。本体10は、円筒状をなし、その上端に設けた蓋体11及び底面に設けた底板12を有する。また、蓋体11には、吸収室2の中央付近まで先端部141を挿入した第2吸入パイプ14、多孔板18の上方へ挿入した第1吸入パイプ13、及びバージ用パイプ16を固定する。

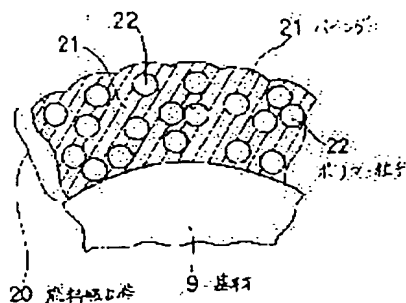
【0090】上記第1吸入パイプ13は気化器フロート室81の上方空間に連通し、第2吸入パイプ14はガソ

リン8を入れた燃料タンク82に連通している。また、バージ用パイプ16はバージポート85に連通している。また、底板12にはバージ空気パイプ15を開口させる。上記の各パイプは、それぞれバルブ131、142、151、161を有する。

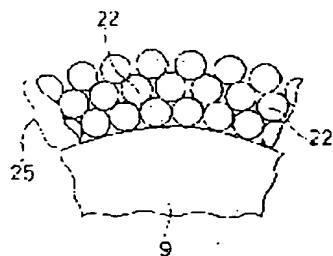
【0091】また、本体10内において、吸収室2の下方には多孔板17を、上方には多孔板18を配設する。また、多孔板17はスプリング101により上方へ、多孔板18はコイルスプリング102により下方へ押圧されている。そして、気化器フロート室81又は燃料タンク82において蒸発したガソリン蒸気は、第1又は第2吸入パイプ13、14より、キャニスタ1内の吸収室2内に入り込み、燃料吸収体20と接触して、これに吸収

【0092】この吸収の際には、上記吸入パイプ13、14の弁13'1、14'2は開かれており、パージ用パイプ16の弁16'1、パージ空気パイプ15の弁15'1は閉じられている。上記の吸収は、前記燃料吸収体20がガソリンを捕捉し膨張することにより生ずる。そして、これらの燃料吸収体が多くめのガソリン蒸気を吸収した時点においては、燃料吸収体の再生を行う。また、繰り返し使用後、燃料吸収体の能力が低下した時には、蒸体11を取り外して新しい燃料吸収体と交換する。

【 7 】

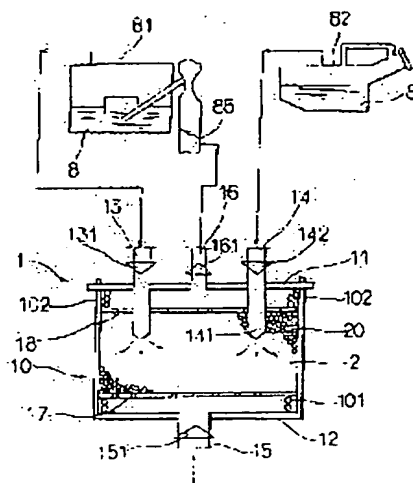


【圖3】

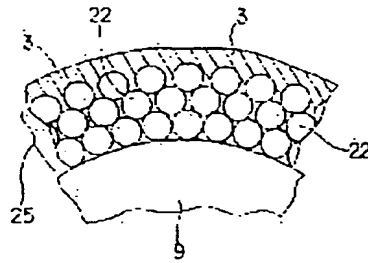


2. . . 吸収室,
20, 25. . . 燃料吸収体,
21. . . バインダー,
22. . . ポリマー粒子,
8. . . ガソリン,
9. . . 基材,

【圖2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 伸司
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 市川 昌好
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 太田 陸
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 佐藤 紀夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 岡田 蒼
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.